

明 細 書

ガスバリア性フィルム及びガスバリア性積層体

技術分野

[0001] 本発明は、ガスバリア性フィルム及びガスバリア性積層体に関する。

本願は、2004年1月27日に出願された特願2004-018518号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来、プラスチックフィルムを基材とし、その表面に蒸着法、スパッタリング法、CVD法、イオンプレーティング法により、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化珪素等の無機薄膜を形成したガスバリア性フィルムは、水蒸気や酸素等の各種ガスの遮断を必要とする物品の包装、食品や工業用品及び医薬品等の変質を防止するため包装用途に広く利用されている。これらのガスバリア性フィルムは、包装用途以外にも、近年、液晶表示素子、太陽電池、電磁波シールド、タッチパネル、EL用基板、カラーフィルター等で使用する透明導電シートの一部などの新しい用途にも注目されている。また、かかるガスバリア性フィルムは一般に無機薄膜の濡れ性が良好なため、印刷性が良く印刷包材として広く使用されている。

[0003] 一方、かかるガスバリア性蒸着プラスチックフィルムに関し、ガスバリア性の低下防止を目的とした種々の改良検討がなされており、蒸着フィルムに水吸湿処理を行い、加熱処理を行うことにより、透明性を維持しつつ、ガスバリア性を改良する方法(例えば、特許文献1参照。)、各種ポリウレタン、各種ポリエステル、又は、ポリウレタンとポリエステルの混合物からなる塗布層を蒸着面に設ける方法(例えば、特許文献2参照。))が知られている。また、蒸着面上に水溶性高分子と金属アルコキシドの混合物、塩化ビニリデン系共重合体、エチレンビニルアルコール共重合体(以下「EVOH」という。)などのガスバリア性樹脂をコーティングしたガスバリア性積層フィルムが知られている(例えば、特許文献3、4参照。))。

[0004] また、酸化珪素中の常磁性欠陥については電子スピン共鳴法(ESR法)測定により、SiとSiO₂界面の欠陥によるPbセンター(g値2.003)や、SiO₂内の酸素空位に起因

する欠陥によるE'センター(g値2.001)が知られ(応用物理70,852(2001))、CVD法による酸化珪素の薄膜形成としてESR法によって観測されるE'センターのラジカル密度を規定したガスバリア性フィルムが提案されている(例えば、特許文献5参照。)。

特許文献1:特開平2-299826号公報

特許文献2:特開平2-50837号公報

特許文献3:特開平8-267637号公報

特許文献4:特開平7-80986号公報

特許文献5:特開2002-192646号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] しかしながら、特許文献1〜4に記載した無機薄膜層を形成したフィルムのガスバリア性は依然、充分高いとはいえず、より高度のガスバリア性を有するフィルムが求められていた。

また、特許文献5に記載の酸化珪素薄膜形成ガスバリア性フィルムではE'センターのラジカル密度を規定しているが、しかしながら、蒸着法により形成した酸化珪素はPbセンターを中心とした構造が主成分であり、E'センターにて構造を特定することは困難で、E'センターのラジカル密度では高いガスバリア性を得るための構造規定とはし難いことが見出された。

本発明はかかる事情に着目してなされたものであり、その目的は、無機薄膜のガスバリア性を向上させたガスバリア性フィルム及び該ガスバリア性フィルムを用いた積層体を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0006] 上記状況に鑑み、本発明者らは、上記目的を解決するために鋭意検討を行った結果、無機薄膜を設けてなるガスバリア性フィルムを特定条件で蒸着または後処理することによって、酸化珪素膜のPbセンターのラジカル密度を適性な範囲にすることによりガスバリア性を向上させることが可能となることを見出し、本発明を完成するに至った。

- [0007] すなわち、本発明のガスバリア性フィルムは、基材と、前記基材の両面または片面

に形成された酸化珪素からなる無機薄膜とを有するガスバリア性フィルムであって、ESR法測定によって観測される前記酸化珪素膜のPbセンターのラジカル密度が $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{19}$ spins/cm³であることを特徴とする。

[0008] また、本発明のガスバリア性フィルムは、基材と、前記基材の両面または片面に形成された酸化珪素及び他の金属成分を含む無機薄膜とを有するガスバリア性フィルムであって、ESR法測定によって観測される前記無機薄膜中の酸化珪素のPbセンターのラジカル濃度が $3 \times 10^{14} \sim 3 \times 10^{17}$ spins/mol以下であることを特徴とする。

[0009] また、本発明のガスバリア性フィルムは、基材と、前記基材の両面または片面に形成された酸化珪素を含む無機薄膜を有するガスバリア性フィルムであって、ESR法測定によって観測される前記酸化珪素膜のPbセンタースピン密度(S1)に対する、ガスバリア性フィルムを120℃、24時間加熱した後に測定したPbセンタースピン密度(S2)の比(S2/S1)が0.5以上であることを特徴とする。

[0010] また、本発明のガスバリア性積層体は、前記ガスバリア性フィルムの前記無機薄膜面上に印刷層を形成し、前記印刷層の表面にヒートシール層を積層してなることを特徴とする。

[0011] また、本発明のガスバリア性積層体は、前記無機薄膜面上にトップコート層を設けてなる前記ガスバリア性フィルムのトップコート層面上に印刷層を形成し、前記印刷層の表面にヒートシール層を積層してなることを特徴とする。

発明の効果

[0012] 本発明のガスバリア性フィルム及びその積層体は、従来技術に比べ、工程及びコスト増も最小限に抑えつつも高いガスバリア性能を示し、且つ製造直後から十分なガスバリア性能を発揮することから、近年の包装フィルムへの要求特性を満足させるものとして、価値が大きい。

発明を実施するための最良の形態

[0013] 以下、本発明の好適な実施例について説明する。ただし、本発明は以下の各実施例に限定されるものではなく、例えばこれら実施例の構成要素同士を適宜組み合わせてもよい。

[0014] 本発明で用いる基材としてはプラスチック製基材が好ましく用いられ、このプラスチ

ック製基材としては、通常の包装材料となりうる樹脂を原料とするものであれば特に制限はない。このような樹脂の具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン等の単独重合体または共重合体などのポリオレフィン、環状ポリオレフィン等の非晶質ポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート等のポリエステル；ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、共重合ナイロン等のポリアミド；エチレン-酢酸ビニル共重合体部分加水分解物(EVOH)、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリカーボネート(PC)、ポリビニルブチラル、ポリアリレート、フッ素樹脂、アクリレート樹脂、及びポリ乳酸、コハク酸、澱粉等の生分解性樹脂などを原料とした基材が挙げられる。これらの中では、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、生分解樹脂が好ましい。

[0015] 本発明の基材は、上記の樹脂を原料として用いてなるものが好ましく、未延伸の基材でもよいし延伸した基材でもよい。また、他のプラスチック基材と積層されていてもよい。

この基材は薄膜形成生産性の点でフィルム化した基材が好ましく、従来公知の一般的な方法により製造することができる。

例えば、原料樹脂を押し出し機により溶融し、環状ダイやTダイにより押し出して、急冷することにより実質的に無定型で配向していない未延伸フィルムを製造することができる。この未延伸フィルムを一軸延伸、テンター式逐次二軸延伸、テンター式同時二軸延伸、チューブラー式同時二軸延伸などの従来公知の一般的な方法により、フィルムの流れ(縦軸)方向又はフィルムの流れ方向とそれに直角な(横軸)方向に延伸することにより、少なくとも一軸方向に延伸したフィルムを製造することができる。フィルムの厚さは、本発明の積層構造体の基材としての機械強度、可撓性、透明性等、用途に応じ、通常5〜500 μm 、好ましくは10〜200 μm の範囲に選択される。また、フィルムの幅や長さは特に制限はなく、適宜用途に応じて選択することができる。

[0016] なお、基材と、無機薄膜との密着性向上のため、基材と無機薄膜の間に、アンカーコート層を設けておくことが好ましい。アンカーコート層の形成法としては、基材の表面にアンカーコート剤を塗布する方法を採用でき、形成されたアンカーコート層の上に無機薄膜を形成すればよい。

アンカーコート剤としては、溶剤溶解性又は水溶性のポリエステル樹脂、イソシアネート樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ビニルアルコール樹脂、エチレンビニルアルコール樹脂、ビニル変性樹脂、エポキシ樹脂、オキサゾリン基含有樹脂、変性スチレン樹脂、変性シリコン樹脂及びアルキルチタネート等を単独、あるいは2種以上併せて使用することができる。

アンカーコート層の厚さは通常 $0.005\sim 5\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.01\sim 1\mu\text{m}$ である。 $5\mu\text{m}$ を超える膜厚では、滑り性が悪くなったり、アンカーコート層自体の内部応力により例えばフィルム状やシート状の基材から剥離しやすくなったりする場合がある。一方、 $0.005\mu\text{m}$ に満たない膜厚では、均一な膜厚とならない可能性がある。

また、フィルムへのアンカーコート剤の塗布性、接着性を改良するため、塗布前に基材表面に化学処理、放電処理などを施してもよい。

[0017] 基材の上に形成する無機薄膜を構成する無機物としては、真空蒸着法による形成が容易であること、高いガスバリア性が安定に維持できる点で酸化珪素が最も好ましい。無機薄膜には酸化珪素以外に他の金属成分(金属化合物を含む。以下同様)を含有させることも可能である。そのような金属成分としては、例えば、アルミニウム、マグネシウム、カリウム、リチウム、カルシウム、ナトリウム、チタン、鉛、スズ等の金属及びそれらの酸化物、炭化物、窒化物等が挙げられる。

[0018] 無機薄膜の厚さは、一般に $0.1\sim 500\text{nm}$ であるが、好ましくは $0.5\sim 40\text{nm}$ である。あまり薄いと十分なガスバリア性が得られにくく、また、逆に厚すぎても蒸着膜に亀裂や剥離が発生しやすくなったり、透明性が悪くなったりする。

[0019] 本発明における第1の発明のガスバリア性フィルムにおいては、無機物として酸化珪素を用い、ESR法測定によって観測される前記酸化珪素膜のPbセンターのラジカル密度が $1\times 10^{16}\sim 1\times 10^{19}\text{spins}/\text{cm}^3$ であることが必要であり、さらに好ましくは $1\times 10^{17}\sim 8\times 10^{18}\text{spins}/\text{cm}^3$ である。

Pbセンターのラジカル密度はESR法による比較定量法により算出できる。

Pbセンターのラジカル密度を上記の範囲の密度とすることによりガスバリア性は良好となる。

[0020] 無機薄膜のPbセンターのラジカル密度は蒸着時に酸素等のガスを導入しながら無

機薄膜の付着量をコントロールすることにより制御することができる。また、蒸着時に電子線やイオンビームを蒸発材料に照射することによっても制御できる。

蒸着装置によりガスバリア良好となる適性条件は異なるため、蒸着条件を変化させてPbセンターのラジカル密度を測定することにより成膜条件を最適化することが可能である。

また、Pbセンターのラジカル濃度は、無機薄膜形成後に、加熱処理、熱水処理、電子線処理、紫外線処理、ラジカルトラップ剤コート処理によりラジカルを減少させガスバリア性を向上させることができる。

特に、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、リン酸等の酸性溶液を塗布することが好ましい。酸性溶液はpHが2〜6.5であることが好ましく、3〜6の範囲が特に好ましい。pHが2より小さいと無機薄膜へのダメージによりバリア性が低下し、pHが6.5より大きいとラジカルを減少させる効果が少ない。

[0021] 本発明の第2の発明においては、無機薄膜に酸化珪素と酸化珪素以外の金属成分とからなるものを用い、無機薄膜中の酸化珪素のPbセンターのラジカル濃度が 3×10^{14} 〜 3×10^{17} spins/molである必要があり、好ましくは、 3×10^{15} 〜 2×10^{17} spins/molである。

無機薄膜が酸化珪素以外の金属成分を含む場合は酸化珪素のPbセンターのラジカル濃度をこの範囲にすると、ガスバリア性は良好となる。

酸化珪素のPbセンターのラジカル密度は前記ESR法による比較定量法により算出するが、無機薄膜に珪素以外の元素が混在するときは、X線光電子分光装置を使用して無機薄膜の元素比率を求め、薄膜を剥離させ密度勾配管法などにより求めた比重と薄膜の厚さから珪素1mol当たりのPbセンターのラジカル濃度を算出することができる。

[0022] また、本発明の第3の発明においては、ESR法測定によって観測される前記酸化珪素膜のPbセンターのラジカル密度(S1)に対する、ガスバリア性フィルムを120℃、24時間加熱した後に測定したPbセンターのラジカル密度(S2)の比(S2/S1)が0.5以上である必要がある。S2/S1が0.5以上である無機薄膜は、経時によるガスバリア性の変化が少なくガスバリア性も良好である。

S2/S1を0.5以上とするには、上述したように、ラジカル密度を制御することにより調整できる。

[0023] 原因は定かではないが、Pbセンターのラジカル密度が上がるということは原子間の結合が少なくなるということであり、上記数値を超えると薄膜中に欠陥が生じバリア性が低下するものと推定する。

[0024] 上記第1〜第3のいずれの発明においても、基材上に形成した無機薄膜の上には、保護及び接着性を向上させるため、トップコート層を形成することが好ましい。

このトップコート層としては、溶剤溶解性又は水溶性のポリエステル樹脂、イソシアネート樹脂、ウレタン樹脂、アクリル系樹脂、ビニルアルコール樹脂、EVOH樹脂、ビニル変性樹脂、エポキシ樹脂、オキサゾリン基含有樹脂、変性スチレン樹脂、変性シリコン樹脂及びアルキルチタネート等を単独あるいは2種以上からなる層を例示できる。また、トップコート層としては、バリア性、摩耗性、滑り性向上のためシリカゾル、アルミナゾル、粒子状無機フィラー及び層状無機フィラーから選ばれる1種以上の無機粒子を前記1種以上の樹脂に混合してなる層、又は該無機粒子存在下で前記樹脂の原料を重合させて形成される無機粒子入り樹脂からなるトップコート剤として用いることが出来る。これらの中では、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル系樹脂及びオキサゾリン基含有樹脂から選択される1種以上の樹脂からなるトップコート層、これらの樹脂にシリカゾル、アルミナゾル、粒子状無機フィラー及び層状無機フィラーから選ばれる1種以上を添加、あるいはこれらの1粒子の存在下で上記樹脂を重合あるいは縮合により形成して得た上記樹脂からなるトップコート層が好ましい。

ここで、樹脂の原料とは、樹脂が重合により得られるものの場合はこの樹脂を構成する単量体を意味し、縮合により得られるものの場合はジオール、ジアミン、ジカルボン酸等の縮合原料を意味する。

[0025] 以上のような本発明のガスバリア性フィルムは無機薄膜層表面あるいはトップコート層表面に印刷を行ってもよい。

印刷層としては、水性、溶媒系の樹脂含有インクが使用される。インクに含有させる樹脂としては、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル共重合樹脂、及びこれらの混合物を用いることができる。

また、これらの樹脂には、無機薄膜との密着を向上させるためシランカップリング剤を0.01〜5質量%添加することもできる。更に、インク中には、公知の添加剤、例えば、帯電防止剤、光線遮断剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、フィラー、着色剤、安定剤、潤滑剤、消泡剤、架橋剤、ブロッキング防止剤、酸化防止剤等を添加することができる。

印刷方法はオフセット印刷法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法等の周知の印刷方法を用いることができる。

印刷されたインクに含まれる溶媒の乾燥には熱風乾燥、熱ロール乾燥、赤外線乾燥等を使用できる。

[0026] 本発明のガスバリア性フィルムは、40℃、90%RHの条件でJIS K 7129B法により3時間後に測定した水蒸気透過度の値(P1)に対する48時間後に測定した水蒸気透過度の値(P2)の比(P2/P1)が0.5以上であることが好ましい。これは蒸着条件等の成膜状態を制御することによりなし得る。

[0027] 以上のような本発明のガスバリア性フィルムは、ガスバリア性フィルムの水蒸気透過度が通常、 $3\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であり、好ましくは $2\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下、より好ましくは $1.2\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下である。下限は通常 $0.0001\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以上の範囲のものである。

[0028] 上記ガスバリア性フィルムに、これ以外の構成層を積層した各種ガスバリア性積層体が用途に応じて好ましく用いられる。このようなガスバリア性積層体につき、以下に説明する。

本発明のガスバリア性積層体として、前記ガスバリア性フィルムの無機薄膜面上、トップコート層表面或いは印刷層表面にヒートシールが可能な樹脂フィルムからなるヒートシール層を積層したものを好ましく例示できる。このガスバリア性積層体は容易にヒートシール可能となる。

ヒートシールが可能な樹脂としてはポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、EVOH樹脂、アイオノマー樹脂、EAA(エチレン-アクリル酸)樹脂、EMAA(エチレン-メタクリル酸)樹脂、EMA(エチレン-メチルアクリレート)樹脂、EMMA(エチレン-メチルメタクリレート)樹脂、EEA(エチレン-エチルアクリレート)樹脂等公知の樹脂が挙

げられる。

- [0029] また、本発明のガスバリア性積層体として、印刷層とヒートシール層との間に、紙及び／又はプラスチックフィルムを少なくとも1層以上積層してなる積層体を挙げることができる。

積層体に用いる紙としては特に限定されるものではなく、上質紙、アート紙、コート紙等を例示できる。

積層するプラスチックフィルムの厚さは、積層体としての機械強度、可撓性、透明性等、用途に応じ、通常5〜500 μm 、好ましくは10〜200 μm の範囲に選択される。また、フィルムの幅や長さは特に制限はなく、適宜選択することができる。

プラスチックフィルムの種類は特に限定されるものではないが、ヒートシールが可能なフィルムとしてポリオレフィン系フィルムが好ましい。また、機械的強度の優れたフィルムとして、二軸延伸ポリエステルフィルム、二軸延伸ナイロンフィルムが特に好ましい。

また、無機薄膜層は基材とプラスチックフィルムの間に位置すればよく、プラスチックフィルムを2枚以上積層する場合は、プラスチックフィルム間にも無機薄膜層を設けてもよく、無機薄膜の層数が1層に制限されるものではない。

- [0030] 積層方法はドライラミネート法や押出ラミネート法を使用することができる。この場合、接着剤を使用してもよく、接着剤としては、ウレタン系、ポリエステル系、アクリル系等の接着剤が好ましく使用される。

- [0031] 遮光性や紫外線遮断性を付与するために印刷や紫外線吸収剤を含む層を積層体の表面、及び／又は層間に形成してもよい。

また、本発明の積層体を包装や袋として用いる場合、内容物の酸素劣化をさらに防止するため鉄粉等の酸素吸収剤を含む層を積層体の表面、及び層間に形成してもよい。酸素吸収剤を含む層は無機化合物層と内容物の接する面の間に位置することが好ましい。

- [0032] 本発明のガスバリア性積層体は、40°C、90%RHの条件でJIS K 7129B法により3時間後に測定した水蒸気透過度の値(P1)に対する48時間後に測定した水蒸気透過度の値(P2)の比(P2/P1)が0.5以上であることが好ましい。これは蒸着条件

等の成膜状態の制御及びヒートシール層の選択、印刷層とヒートシール層との間に積層する紙、プラスチックフィルムの選択等によりなし得る。

実施例

[0033] 以下に、実施例を用いて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0034] <水蒸気透過度>

水蒸気透過度は、JIS K 7129Bの諸条件に準じ、次の手法で評価した。

すなわち、モダンコントロール(株)、W-1の装置により10cm×10cm角の該ガスバリア性積層フィルムを温度40℃相対湿度90%の条件にて乾燥空気を10%RH以下としてから3時間測定を行った後、乾燥空気による試験装置のゼロレベル測定を行った。また、48時間測定を行った後、乾燥空気による試験装置のゼロレベル測定を行った。

[0035] <ESR法測定>

各実施例、比較例で無機薄膜を形成したガスバリア性フィルムを3cm×30cmに切り取って筒状に測定管に挿入し、日本電子(株)製ESR JES-FA300(商標)によりPbセンターのラジカル吸収スペクトルを測定し、日本電子(株)製のスピンラベル剤、TEMPO(登録商標)により測定された吸収スペクトルとの換算により無機薄膜担体あたりのラジカル密度を定量した。

[0036] <ラジカル濃度の算出>

無機薄膜が酸化珪素と酸化珪素以外の金属成分とからなる場合、無機薄膜中の珪素量はX線光電子分光装置((株)島津製作所製、ESCA 850型(商標))を使用し無機薄膜の元素組成比率を求め、薄膜を剥離させて密度勾配管法により求めた比重と電子線顕微鏡により求めた厚さから、無機薄膜中の珪素量を求めた。無機薄膜中の珪素量と、ESR法測定により求めたラジカル密度より、珪素1mol当たりのPbセンターのラジカル濃度 spins/molを算出した。

[0037] (実施例1)

ポリエチレンテレフタレート樹脂(以下PETと略す。三菱化学(株)製、商品名ノバベックス(商標))を通常の方法で熔融押し出ししてシートを形成し、延伸温度95℃、延

伸比3.3で長手方向に延伸した後、延伸温度110℃、伸比3.3で横方向に延伸することにより、厚さ12 μm の二軸延伸PETフィルムを得た。そのフィルムの片側表面に、イソシアネート化合物(日本ポリウレタン工業(株)製、商品名コロネートL(商標))と飽和ポリエステル(東洋紡績(株)製、商品名バイロン300(商標))とを質量比1:1で配合した混合物を塗布乾燥して厚さ0.1 μm のアンカーコート層を形成した。

真空蒸着装置を使用して酸素ガスを導入し、 $1.3 \times 10^{-2} \text{Pa}$ の真空下でSiO₂を高周波加熱方式で蒸発させ、アンカーコート層上に厚さ約30nmの薄膜を形成した無機薄膜を有するプラスチックフィルムを得た。

この無機薄膜フィルムの薄膜面上に、 $1 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ の希塩酸をバーコーターで塗布し、80℃3分間送風乾燥させ、ガスバリア性フィルムを得た。

該ガスバリア性フィルムの水蒸気透過度、g値2.003のPbセンターラジカル密度を測定した。また、該ガスバリア性フィルムをオーブンで120℃、24時間加熱した後、Pbセンターラジカル密度を測定した。測定結果を表1に示す。

[0038] (実施例2)

蒸着時の圧力を $5.3 \times 10^{-2} \text{Pa}$ の真空下とした以外は実施例1と同様にしてガスバリア性フィルムを得た。測定結果を表1に示す。

[0039] (実施例3)

希塩酸の濃度を $1 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ とした以外は実施例1と同様にしてガスバリア性フィルムを得た。測定結果を表1に示す。

[0040] (実施例4)

希塩酸の代わりに同濃度の希硫酸を用いた以外は実施例1と同様にしてガスバリア性フィルムを得た。測定結果を表1に示す。

[0041] (実施例5)

蒸着材料のSiO₂にアルミを10%と混合したこと以外は実施例1と同様にしてガスバリア性フィルムを得た。測定結果を表1に示す。

[0042] (実施例6)

蒸着時の導入ガスを一酸化炭素とし、希塩酸のコートを行わなかった以外は実施例1と同様にしてガスバリア性フィルムを得た。測定結果を表1に示す。

[0043] (実施例7)

蒸着時の圧力を 6.7×10^{-3} Paの真空下とし、希塩酸の塗布に代えて150℃、1時間の加熱処理を行った以外は実施例1と同様にしてガスバリア性フィルムを得た。測定結果を表1に示す。

[0044] (比較例1)

希塩酸のコートを行わなかった以外は実施例1と同様にしてガスバリア性フィルムを得た。測定結果を表1に示す。

[0045] (比較例2)

実施例1で希塩酸の濃度を 1×10^{-7} mol/Lとした以外は実施例1と同様にしてガスバリア性フィルムを得た。測定結果を表1に示す。

[0046] (比較例3)

蒸着時の圧力を 6.3×10^{-2} Paの真空下とした以外は実施例1と同様にしてガスバリア性フィルムを得た。測定結果を表1に示す。

[0047] [表1]

		P b センター ラジカル密度 spins/cm ³	P b センター ラジカル濃度 spins/mol	S 2 / S 1	水蒸気 透過度 g/m ² /day	P 2 / P 1
実 施 例	1	5×10^{18}	2×10^{17}	0. 7	0. 5	0. 9
	2	1×10^{17}	4×10^{15}	0. 8	1. 0	0. 8
	3	8×10^{18}	3×10^{17}	0. 5	0. 7	0. 6
	4	5×10^{18}	1×10^{17}	0. 7	0. 6	0. 9
	5	4×10^{18}	1×10^{17}	0. 7	0. 5	0. 9
	6	6×10^{18}	2×10^{17}	0. 6	1. 1	0. 7
	7	3×10^{18}	1×10^{17}	1. 0	0. 3	1. 0
比 較 例	1	1×10^{20}	3×10^{18}	0. 1	5. 4	0. 2
	2	5×10^{19}	2×10^{18}	0. 2	3. 5	0. 4
	3	8×10^{15}	2×10^{14}	0. 4	15. 3	0. 3

表1において、S2/S1は、ESR法測定によって観測される酸化珪素膜のPbセンタラジカル密度(S1)に対する、ガスバリア性フィルムを120℃、24時間加熱した後

に測定したPbセンターのラジカル密度(S2)の比を表す。P2/P1は、40℃、90%RHの条件でJIS K 7129B法により3時間測定した水蒸気透過度の値(P1)に対する48時間測定した水蒸気透過度の値(P2)の比を表す。

- [0048] 表1から、Pbセンターのラジカル密度が 1×10^{16} ～ 1×10^{19} spins/cm³からはずれている酸化珪素薄膜を有する比較例1～3のガスバリア性フィルムは水蒸気透過度が高く、かつ、P2/P1の値が0.2～0.4と低いものに対して、Pbセンターのラジカル密度が 1×10^{16} ～ 1×10^{19} spins/cm³の実施例1～4、6、7、無機薄膜のPbセンターのラジカル濃度が 3×10^{14} ～ 3×10^{17} spins/molである実施例5のガスバリア性フィルムは水蒸気透過度が低く、P2/P1の値も高いことから、ガスバリア性に優れ、ガスバリア性の耐久性にも優れることがわかる。

産業上の利用可能性

- [0049] 本発明のガスバリア性フィルム及び積層体は水蒸気や酸素等の各種ガスの遮断を必要とする物品の包装、食品や工業用品及び医薬品等の変質を防止するための包装用途、液晶表示素子、太陽電池、電磁波シールド、タッチパネル、EL用基板、カラーフィルター等で使用する透明導電シートの一部などの用途に適している。

請求の範囲

- [1] 基材と、前記基材の両面または片面に形成された酸化珪素膜からなる無機薄膜とを有するガスバリア性フィルムであって、電子スピン共鳴法 (ESR法) 測定によって観測される前記酸化珪素膜のPbセンターのラジカル密度が $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{19}$ spins/cm³であることを特徴とするガスバリア性フィルム。
- [2] 基材と、前記基材の両面または片面に形成された酸化珪素及び他の金属成分を含む無機薄膜とを有するガスバリア性フィルムであって、ESR法測定によって観測される前記無機薄膜中の酸化珪素のPbセンターのラジカル濃度が $3 \times 10^{14} \sim 3 \times 10^{17}$ spins/molであることを特徴とするガスバリア性フィルム。
- [3] 基材と、前記基材の両面または片面に形成された酸化珪素を含む無機薄膜とを有するガスバリア性フィルムであって、ESR法測定によって観測される前記無機薄膜のPbセンターラジカル密度 (S1) に対する、ガスバリア性フィルムを120℃、24時間加熱した後に測定したPbセンターのラジカル密度 (S2) の比 (S2/S1) が0.5以上であることを特徴とするガスバリア性フィルム。
- [4] 前記無機薄膜の厚さが0.5～40nmである請求項1～3のいずれか1項に記載のガスバリア性フィルム。
- [5] 前記基材がポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、生分解性樹脂から選ばれる1種以上である請求項1～3のいずれか1項に記載のガスバリア性フィルム。
- [6] 前記基材と前記無機薄膜の間に、アンカーコート層を設けてなる請求項1～3のいずれか1項に記載のガスバリア性フィルム。
- [7] 前記アンカーコート層が、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル系樹脂及びオキサゾリン基含有樹脂の群から選択される1種以上の樹脂にて形成される請求項6記載のガスバリア性フィルム。
- [8] 少なくとも1層の無機薄膜面上にトップコート層を設けてなる請求項1～3のいずれか1項に記載のガスバリア性フィルム。
- [9] 前記トップコート層が、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル系樹脂、ビニルアルコール系樹脂及びオキサゾリン基含有樹脂から選択される1種以上の樹脂からなる、又はシリカゾル、アルミナゾル、粒子状無機フィラー及び層状無機フィラーから選

ばれる1種以上の無機粒子を前記1種以上の樹脂に混合又は該無機粒子存在下で前記樹脂の原料を重合させて形成される無機粒子入り樹脂からなる層である請求項8記載のガスバリア性フィルム。

- [10] 40℃、90%RHの条件でJIS K 7129B法により3時間後に測定した水蒸気透過度の値(P1)に対する48時間後に測定した水蒸気透過度の値(P2)の比(P2/P1)が0.5以上である請求項1〜3のいずれかに記載のガスバリア性フィルム。
- [11] 請求項1〜3のいずれかに記載のガスバリア性フィルムの前記無機薄膜面上に印刷層を形成し、前記印刷層の表面にヒートシール層を積層してなるガスバリア性積層体。
- [12] 請求項8記載のガスバリア性フィルムの前記トップコート面上に印刷層を形成し、前記印刷層の表面にヒートシール層を積層してなるガスバリア性積層体。
- [13] 前記印刷層と前記ヒートシール層との間に紙及び／又はプラスチックフィルムを少なくとも1層以上積層してなる請求項11記載のガスバリア性積層体。
- [14] 40℃、90%RHの条件でJIS K 7129B法により3時間後に測定した水蒸気透過度の値(P1)に対する48時間後に測定した水蒸気透過度の値(P2)の比(P2/P1)が0.5以上である請求項11記載のガスバリア性積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001017

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl.⁷ B32B9/00//C23C14/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl.⁷ B32B9/00//C23C14/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-46209 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 12 February, 2002 (12.02.02), Par. Nos. [0006] to [0007] (Family: none)	1-14
A	JP 2002-192646 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 10 July, 2002 (10.07.02), Claims; Par. Nos. [0057] to [0072] & US 2001/0038894 A1 & EP 1134073 A1	1-14
A	JP 11-268171 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 05 October, 1999 (05.10.99), Claims; Par. No. [0022] (Family: none)	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 May, 2005 (02.05.05)

Date of mailing of the international search report
24 May, 2005 (24.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.